

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142101

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-335652

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 31.10.2001

(72)Inventor : NUMATA TATSUJI

NOGUCHI TAKEHIRO

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having excellent charging characteristic particularly in capacity conservation at high temperature and excellent charge/discharge cycle characteristic especially of high voltage with high energy density.

SOLUTION: The secondary battery wherein Li containing oxide is used in a positive electrode uses nitride such as TiN and ZrN or oxide such as MoO₃, TiO, Ti₂O₃, NbO and RuO₂ as an electric conductive agent in a positive electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:55:54 JST 11/08/2007

Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The plus terminal for secondary batteries characterized by said electric conduction agent containing the compound containing Ti, Zr, Mo, Nb, or Ru in the plus terminal for secondary batteries containing the positive active material which emits [occlusion and] a lithium ion, and an electric conduction agent.

[Claim 2] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by including 1 or two or more compounds which are chosen from the group which said electric conduction agent becomes from TiN, ZrN, MoO₃, TiO, Ti₂O₃, NbO, and RuO₂ in the plus terminal for secondary batteries according to claim 1.

[Claim 3] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by said electric conduction agent containing Ti or Ti content compound in the plus terminal for secondary batteries according to claim 1 or 2.

[Claim 4] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by including 1 or two or more compounds which are chosen as one of Claims 1-3 from the group which said electric conduction agent becomes from TiN, TiO, and Ti₂O₃ in the plus terminal for secondary batteries of a description.

[Claim 5] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by said compound being an oxide in the plus terminal for secondary batteries given in one of Claims 1-4.

[Claim 6] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by said compound being nitride in the plus terminal for secondary batteries given in one of Claims 1-4.

[Claim 7] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by said positive active material having a plateau more than 4.5V with metal lithium counter electrode potential in the plus terminal for secondary batteries given in one of Claims 1-6.

[Claim 8] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by said positive active material containing a lithium content multiple oxide in the plus terminal for secondary batteries given in one of Claims 1-7.

[Claim 9] It is the plus terminal for secondary batteries characterized by said lithium content multiple oxide being a spinel type lithium manganese multiple oxide in the plus terminal for secondary batteries according to claim 8.

[Claim 10] In the plus terminal for secondary batteries according to claim 9, said lithium content multiple oxide is a following general formula (I).

Lia(MxMh2-x-yAy)O4 (I)

(It is $0 < x$, $0 \leq y$, $x+y < 2$, and $0 < a < 1.2$ among a formula.) As being chosen out of the group which consists of nickel, Co, Fe, Cr, and Cu, M is a kind as it is few. As being chosen out of Si and Ti, A is a kind as it is few. Plus terminal for secondary batteries characterized by being the compound expressed.

[Claim 11] The secondary battery which is equipped with a plus terminal, the negative electrode, and an electrolytic solution, and is characterized by said plus terminal being a plus terminal for secondary batteries given in one of Claims 1-10.

[Claim 12] The secondary battery characterized by said electrolytic solution containing LiPF6 as a supporting electrolyte in a secondary battery according to claim 11.

[Claim 13] The secondary battery characterized by the par discharge voltage to a lithium reference potential being more than 4.5V in a secondary battery according to claim 11 or 12.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plus terminal for [which emits / occlusion and / a lithium ion] secondary batteries, and the secondary battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the nonaqueous electrolyte secondary battery using lithium metal and a lithium compound as the negative electrode, if Cobalt acid lithium is used as positive active material, the electromotive force exceeding 4V is acquired and research is energetically done from things. This Cobalt acid lithium is widely used as positive active material of today's rechargeable lithium-ion battery in order to show good characteristics by total performances, such as potential flat nature, capacity, discharge potential, and a cycle characteristic. However, Cobalt is a material with them which has few recoverable reserves.

[expensive] Moreover, since Cobalt acid lithium has stratified rock salt structure (alpha-NaFeO₂ structure), an oxygen layer with big electronegativity will adjoin by lithium secession at the time of charge. Therefore, it is necessary to restrict the amount of drawing out of lithium at the time of real use, and since a structural change is caused since it is the electrostatic repulsion between oxygen layers and it generates heat when there are too many amounts of drawing out of lithium, such as an overcharging condition, it has a serious problem for the safety of a battery, and alternate material is called for.

[0003] As positive active material of 4 Class V nonaqueous electrolyte secondary batteries other than Cobalt acid lithium, nickel acid lithium, spinel type manganic acid lithium, etc. are considered. However, [0004] from which a crystal structure is the same stratified rock salt structure as Cobalt acid lithium, it originates in the instability of nickel⁴⁺ at the time of charge although nickel acid lithium has the capacity more than Cobalt acid lithium, and safety reservation serves as a technical problem lower than Cobalt acid lithium in oxygen desorption temperature On the other hand, spinel type manganic acid lithium is using inexpensive manganese as materials, It is a stable spinel type crystal, and from high safety being shown as compared with Cobalt acid lithium, since most excessive lithium used only at the time of an overcharge is not included, it is the material expected very much and the part is put in practical use. However, spinel type manganic

acid lithium has stopped at low capacity compared with Cobalt acid lithium, and the advantage cannot be harnessed with the power supply for the portable devices with which high energy density which it is small and lightweight and is called high capacity is demanded.

[0005] That is, although a technical problem is held a price and in respect of safe, adoption of Cobalt acid lithium is common for [over which priority is given to high energy density / high-value-added] uses.

[0006] However, the demand of the improvement in characteristics to the battery which is a drive power supply, especially the increase demand of energy density are becoming large with highly-efficient-izing of a portable device in recent years. A paraphrase will ask for the positive active material and the negative electrode active material, or the positive active material of high potential of high capacity increasingly more. Here, there is a 5 Class V plus terminal which has a clearer plateau than 4.5V by a metal lithium counter electrode as a material which began to be brought into the limelight.

[0007] There is a thing using oxidation reduction, such as nickel, Co, Fe, Cu, Cr, etc. which occupy the site of manganese of spinel type manganic acid lithium, in such 5V class positive active material. For example, it is indicated by JP,H9-147867,A that $Lix+yMzMn2-y-zO4$ ($M=nickel, Cr$) have capacity more than 4.5V. Moreover, it is in JP,2000-067860,A. 5 Class V positive electrode material of a Fe and Co system is indicated. Moreover, about the same high potential positive electrode material, combination with the Ti oxide negative electrode is indicated for the combination of the nitride negative electrode in JP,2000-156229,A in JP,2000-223158,A, respectively. Furthermore, in JP,7-192768,A, the high potential positive electrode material of inverse spinel structure is indicated, and also, these days, the report of an olivine type high potential material is made.

[0008] Since a metal Li counter electrode shows a big plateau to the 4.7V neighborhood and 120 or more mAh/g can also expect charge-and-discharge capacity, especially 5 Class V positive electrode material that uses $LiNi0.5Mn1.5O4$ as a base is a promising material from a viewpoint of energy density increase of a battery. Moreover, while selection of a negative electrode material becomes flexible sharply since cell voltage becomes securable even if it uses the negative electrode material of high potential rather than the negative electrode which made the conventional carbon material the subject paying attention to the special feature of high potential Since it becomes possible to reduce the battery number when using it as a group battery with many in-series numbers, it is expected that it can contribute also to a weight saving, a space saving, and low cost-ization greatly.

[0009] In order that such a high potential positive electrode material may replace other transition metals at a high rate called about 1 / 4 - 1/2 of a Mn site, The homogeneous mixing which used the sol-gel method although it was not easy to realize uniform dissolution (J. EleCtroChem.SoC., Vol.143, p.1607, (1996)), The precursor composition (JP,2001-185145,A) by a coprecipitation method, the liquid phase synthesis method (JP,2001-185148,A) using nitrate of transition metals, etc. are tried, and examination also of composition of quality high potential positive active material is progressing.

[0010]

[Problem to be solved by the invention] However, even if it uses for a plus terminal the high potential material compounded with careful attention to dissolution uniform as mentioned above and makes as an experiment and evaluates a battery While the value as a design was comparatively acquired about early charge-and-discharge capacity, a cycle characteristic hot [40-60-degree C] and a capacity conservation

characteristic, and self-discharge characteristics were not satisfying things.

[0011] The place which performed various examination about the Reason this invention person had not resulted in level with a sufficient high temperature cycle characteristic etc. in the conventional 5 Class V secondary battery, The anion which the supporting electrolyte in an electrolytic solution dissociated and produced was doped in the carbon material which is an electro-conductivity applying agent in a positive electrode, and it became clear that this is the inhibition factor of the improvement in characteristics.

[0012] When Li content oxide which has a plateau more than 4.5V with metal Li counter electrode potential as positive active material is used as a plus terminal, at the time of charge of a battery, the potential of a plus terminal becomes more than 4.5V by a metal Li counter electrode. When it will be in such a high potential state, the anion which the supporting electrolyte in an electrolytic solution dissociated and produced in the carbon material which is the electro-conductivity applying agent which exists in a positive electrode may be doped. If such a phenomenon arises, the retention volume after preservation will decrease. When charge and discharge are furthermore repeated, in order that it becomes the operation which repeats a dope and a dedope into the electro-conductivity applying agent of the anion produced from the supporting electrolyte and the carbon material in a positive electrode may repeat volume change, Exfoliation of the active material from charge collector metal will be caused, and cycle life will become short as a result. When preservation or the charge-and-discharge cycle of the battery is carried out under hot environments (40 degrees C - 60 degrees C), using LiPF6 especially as a supporting electrolyte, an above-mentioned phenomenon becomes remarkable. That is, remarkable degradation is caused in a hot capacity conservation characteristic and hot cycle life.

[0013] It is a characteristic technical problem in a 5 Class V Li ion secondary battery for such a phenomenon not to be checked with the 4V class conventional Li ion secondary battery, but to control this phenomenon.

[0014] It is possible to apply the technology of using aluminum powder as an electro-conductivity applying agent, for example instead of a carbon material, as a method of solving the above-mentioned technical technical problem. Since the dope to the carbon material of the anion which the supporting electrolyte dissociated and produced is performed in the form of insertion of a between [the layers of the carbon material which is the electro-conductivity applying agent which exists in a positive electrode], it is considered to be one solution means to use the material which does not have layer structure like aluminum powder as an electro-conductivity applying agent. The capacity conservation characteristic under hot environments improves by making into an electro-conductivity applying agent aluminum powder which actually has suitable particle diameter in the nonaqueous electrolyte secondary battery using Li content oxide which has a plateau more than 4.5V as a plus terminal by a metal Li counter electrode. Moreover, it replaces with aluminum powder and applying SUS powder, Mg metal, or fibrous carbon is also considered. SUS metal, Mg metal, etc. not being layer structures and the fibrous carbon can consider a possibility that the dope of the anion which the supporting electrolyte dissociated and produced like [since the states of an edge side differ as compared with piece of scale-like graphite] aluminum powder massive will be avoidable.

[0015] However, it is difficult by the following Reasons to actually use the above-mentioned material as an electro-conductivity applying agent in a positive electrode.

[0016] It is not selection realistic at the time of the actual production it is expected to be with aluminum

powder that there is danger, such as rapid generation of heat, explosion, etc. by oxidization, or it is apprehensive about the health disturbance of the worker by expiration suction, and treat in large quantities. Since a battery becomes heavy with SUS powder, a predominance will fade for the use which thinks energy density as important. Moreover, since it becomes impossible to bear the potential beyond 4.5V with Mg metal, it is difficult to use it in a 5V class secondary battery. Furthermore, with fibrous carbon, since there is a possibility of promoting electrolytic solution decomposition in the high potential state while it is possible to control the dope of the anion which the supporting electrolyte dissociated and produced, you have to pay careful attention to form, the amount of addition, the mixed state, etc.

[0017] It aims at improving the capacity conservation characteristic and cycle characteristic in high temperature, this invention maintaining safety and productivity good and attaining a weight saving in 5 Class V secondary battery, in view of the above-mentioned situation.

[0018]

[Means for solving problem] According to this invention, in the plus terminal for secondary batteries containing the positive active material which emits [occlusion and] a lithium ion, and an electric conduction agent, the plus terminal for secondary batteries characterized by said electric conduction agent containing the compound containing Ti, Zr, Mo, Nb, or Ru is offered.

[0019] Here, the above-mentioned compound can be made into an oxide or nitride. It is good also as acid nitride.

[0020] The above-mentioned electric conduction agent can be considered as the composition containing 1 or two or more compounds which are chosen from the group which consists of TiN, ZrN, MoO₃, TiO, Ti₂O₃, NbO, and RuO₂.

[0021] Moreover, the above-mentioned electric conduction agent can be considered as the composition containing Ti or Ti content compound. It can have composition containing 1 or two or more compounds which are specifically chosen from the group which consists of TiN, TiO, and Ti₂O₃.

[0022] The positive active material in this invention shall have a plateau more than 4.5V with metal lithium counter electrode potential. For example, it can have composition containing a lithium content multiple oxide. As a lithium content multiple oxide, a spinel type lithium manganese multiple oxide etc. is illustrated. Here, a lithium content multiple oxide is a following general formula (I).

[0023]

Lia(M_xMn_{2-x-y}A_y)O₄ (I)

[0024] (It is 0<x, 0<=y, x+y<2, and 0<a<1.2 among a formula.) As being chosen out of the group which consists of nickel, Co, Fe, Cr, and Cu, M is a kind as it is few. As being chosen out of Si and Ti, A is a kind as it is few.

[0025] It can come out and can be considered as the compound expressed.

[0026] Moreover, according to this invention, it has a plus terminal, the negative electrode, and an electrolytic solution, and the secondary battery whose plus terminal is the above-mentioned plus terminal for secondary batteries is offered. In this secondary battery, an electrolytic solution can be considered as the composition which contains LiPF₆ as a supporting electrolyte. Moreover, in this secondary battery, the par discharge voltage to a lithium reference potential can have composition by more than 4.5V.

[0027] [persons] even if this invention persons will be in the high potential state beyond 4.5V by a ** metal

Li counter electrode A supporting electrolyte dissociates. [the produced anion] Danger, such as ** dust explosion which assists the ** electron conduction which does not check the ** ion diffusion which is not dissolved even if it will be in the high potential state beyond 4.5V by the ** metal Li counter electrode which is not doped, does not promote little ** electrolytic solution decomposition. The result of having examined various material wholeheartedly with careful attention to six points above, It found out that a specific compound was suitable as an electro-conductivity applying agent, and this invention was reached.

[0028] This invention uses the specific electric conduction agent for the plus terminal as mentioned above. This electric conduction agent is chemically stable also in high potential and a hot state, and it is controlled effectively that the anion which the supporting electrolyte dissociated and produced is doped in an electric conduction agent. For this reason, the secondary battery whose capacity conservation characteristic and cycle characteristic in high temperature improved notably is realized. Moreover, when these electric conduction agents are excellent in safety and handling nature, since it is lightweight, the secondary battery excellent in a battery characteristic and manufacture stability is realized.

[0029]

[Mode for carrying out the invention] The compound containing Ti, Zr, Mo, Nb, or Ru can be used for the electric conduction agent used by this invention. Among these, the following are especially illustrated as a desirable thing.

[0030] (i) An oxide or nitride (acid nitride is included)

[0031] (ii) One or two or more compounds [0032] which are chosen from the group which consists of TiN, ZrN, MoO₃, TiO, Ti₂O₃, NbO, and RuO₂ (iii) Ti or Ti content compound (for example, 1 or two or more compounds which are chosen from the group which consists of TiN, TiO, and Ti₂O₃)

[0033] When metal is used as an electric conduction agent, we are anxious about the following evils. When making metal into an electric conduction agent, in the first place, it will introduce as particles of the diameter of a granule, but it is easy to produce generation of heat by oxidization in this case, and becomes the cause of battery degradation. When it uses for the second as an electrode of 5 Class V battery, we exceed metaled oxidation potential and are anxious about an electric conduction agent being damaged with the high voltage. This point, and the oxide and nitride of (i) are chemically stable, and neither generation of heat by oxidization nor the damage by the high voltage takes place easily. Therefore, it can use conveniently as an electrode material for 5 Class V batteries. Moreover, 1 or 2 or more compounds chosen from the group which consists of TiN, ZrN, MoO₃, TiO and Ti₂O₃ which were shown in (ii), NbO, and RuO₂, (iii) Shown Ti or Ti content compound is excellent in especially hot chemical stability, and can be conveniently used as an electrode material for 5 Class V batteries.

[0034] Although being uniformly distributed in a positive electrode is desirable as for the above-mentioned electric conduction agent, it is made to adhere to the particle surface of positive active material, and can also be considered as the form to cover. Although the range which does not limit massive, spherical, tabular one, etc. and also chooses particle diameter suitably with the electrode density, the binder kind, etc. of the particle diameter, the plus terminal thickness, and the plus terminal of positive active material is sufficient as especially the form of an additive, its particle diameter of 10 micrometers or less is desirable from a viewpoint of uniform dispersion.

[0035] Although it is applicable also in the conventional 4 Class V secondary battery or a 3V class

secondary battery, this invention is more effective when it applies to 5 Class V secondary battery. It is because this invention is what improves many characteristics in a high potential state notably. As for the positive active material used for this invention from such a viewpoint, it is desirable to have a plateau more than 4.5V with metal lithium counter electrode potential. For example, a lithium content multiple oxide is used suitably.

[0036] As a lithium content multiple oxide, a spinel type lithium manganese multiple oxide etc. is illustrated. A lithium content multiple oxide can be used as the compound expressed with a following general formula (I), for example.

[0037]

Lia(M_xMn_{2-x-y}A_y)O₄ (I)

[0038] (It is 0<x, 0<=y, x+y<2, and 0<a<1.2 among a formula.) As being chosen out of the group which consists of nickel, Co, Fe, Cr, and Cu, M is a kind as it is few. As being chosen out of Si and Ti, A is a kind as it is few.

[0039] By using such a compound, high electromotive force is stably realizable. Here, the composition which contains nickel at least, then the cycle characteristic of M, etc. improve more. As for x, it is desirable to consider it as the range that the valence of Mn becomes more than +3.9 value. Moreover, in the above-mentioned compound, 0<y, then Mn are replaced by a lighter-weight element, the discharging amount per weight increases, and high capacity-ization is attained.

[0040] As a starting material used for composition of the positive active material expressed with the above-mentioned formula (I), Li₂CO₃, LiOH, Li₂O, Li₂SO₄, etc. can be used as a source of Li, and MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnOH, MnCO₃, Mn (NO), etc. can be used as a source of Mn. Moreover, as a source of nickel, NiO, nickel(OH)₂, nickel(NO₃)₂, etc. can be used. Moreover, Mn-nickel compound hydroxide, carbonate, and the oxide which adjusted Mn and nickel to the predetermined ratio beforehand can also be used. When performing Si or Ti substitution, TiO₂, TiCl₄, etc. can be chosen as SiO₂, the hydrate of those, SiO, and a source of Ti as a source of Si. Although NiO or nickel(OH)₂ are [Li₂CO₃] desirable as a source of Li especially as a source of nickel as a source of Mn as for MnO₂ or Mn₂O₃, it is more desirable to use such a precursor in more than, if the Mn-nickel multiple oxide of a predetermined ratio can be obtained.

[0041] Next, the synthetic method of positive active material is explained. The above-mentioned starting material is chosen suitably, and weighing capacity and mixture of are done so that it may become predetermined metal composition ratio. Under the present circumstances, in order to avoid remains of a NiO unusual appearance, as for the particle diameter of each reagent, 10 micrometers or less are desirable. What is necessary is just to choose equipment suitably with the particle diameter, hardness, etc. of a selection reagent, although mixture is performed using a ball mill, a jet mill, a pin mill, etc. The obtained mixed complications are temperature spans (600 degrees C - 950 degrees C), and are calcinated in air or oxygen. In the case of Mn and nickel, or a substitution system, Ti or the viewpoint of uniform dissolution of Si to high temperature firing is desirable, but since 4V foot occurs or there is a bad influence of a cycle characteristic deteriorating when an oxygen deficit arises, especially a burning temperature has the desirable range of 700 degrees C - 850 degrees C.

[0042] As for the specific surface area of obtained Li content oxide, it is desirable that it is below 3m²/g, and below its 1 more m²/g especially is desirable. If it does in this way, the required quantity of a binder can be

reduced and the battery of energy density high enough can be obtained.

[0043] the form of particle of positive active material -- massive, spherical and tabular, and others -- especially, [it is not limited and] In order to keep energy density high although the range which also chooses particle diameter and a specific surface area suitably with the electrode density, the binder kind, etc. of the particle diameter, the plus terminal thickness, and the plus terminal of positive active material is sufficient The form of particle, the particle size distribution, the mean particle diameter, specific surface area, and a true density from which the positive electrode density of the portion which removed the charge collector metallic foil is set to cc in 2.8g /or more are desirable.

[0044] The obtained positive active material mixes said additive with the binder kind suitably chosen according to the characteristics of thinking as important as batteries, such as a rate characteristic, low-temperature-discharging characteristics, pulse discharge characteristics, energy density, a weight saving, and a miniaturization, and uses it as an electrode. A binder is usually good at the resin system binder used, and polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), etc. can use it. As a charge collector metallic foil, aluminum foil is desirable.

[0045] Although what is chosen from Li metal in which the insertion and desorption from Li ion are possible, Li alloy, and a carbon material is desirable as for the negative electrode used by this invention, since the potential of positive active material is high, The composite material of Li, the metal to alloy, a metal oxide, or a they and a carbon material, transition-metals nitride, and others are also available at all. Selection of a negative electrode material can be suitably performed according to the purpose of using batteries, such as capacity, voltage, weight, size, and a rate characteristic, low-temperature-discharging characteristics, a PASURU discharge characteristic.

[0046] It mixes with the binder kind suitably chosen according to the characteristics of thinking as important as batteries, such as a rate characteristic, low-temperature-discharging characteristics, pulse discharge characteristics, energy density, a weight saving, and a miniaturization, and let negative electrode active material be an electrode. The binder can usually use the polyvinylidene fluoride (PVDF) used, polytetrafluoroethylene (PTFE), etc., and also can also use a rubber system binder. As a charge collector metallic foil, Cu foil is desirable.

[0047] Although a separator in particular is not limited, textile fabrics, glass fiber, a porous synthetic resin film, etc. can be used. For example, the porous film of polypropylene and a polyethylene system is a thin film, and it is suitable in respect of large-area-izing, film intensity, or membrane resistance.

[0048] As a solvent of nonaqueous electrolyte, it is usually used well, and can be easy to use carbonate, chlorinated hydrocarbon, ether, ketone, and nitrile. As a high permittivity solvent, preferably Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), At least one kind is chosen from diethyl carbonate (DEC), dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), ester species, etc. as at least one kind from gamma-butyrolactone (GBL) etc., and a hypoviscosity solvent, and the mixed liquor is used. Although EC+DEC, PC+DMC, PC+EMD, PC+EC+DEC, etc. are desirable, when the purity of a solvent is low, or when there are many content moisture contents, it is good for a potential window to raise the mixed ratio of a large solvent kind to the high potential side. Furthermore, you may add a small amount of additives for the purpose of moisture consumption or the superiors for oxidation resistance.

[0049] Although at least one kind is used as a supporting electrolyte from LiBF₄, LiPF₆, LiClO₄, LiASF₆,

LiSbF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂) N, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂) 3C, Li(C₂F₅SO₂) 2N, etc. The system containing LiPF₆ is desirable in the meaning that the viewpoint of a high potential battery and the effect of this invention can be demonstrated most. As for the concentration of a supporting electrolyte, 0.8M-1.5M are desirable, and 0.9M-1.2M are more desirable to a pan.

[0050] As composition of the secondary battery concerning this invention, various form, such as a square shape, a paper type, a laminated type, cylindrical, and a coin type, is employable. Another charge of exterior cases and composition member in particular is not limited, and what is necessary is just to select it according to battery form.

[0051]

[Working example] Hereafter, although a work example explains this invention further, this invention is not limited to these. In addition, each positive active material used in the work example shown below has a plateau more than 4.5V with metal lithium counter electrode potential, and, as for the evaluated secondary battery, the par discharge voltage to a lithium reference potential becomes more than 4.5V.

[0052] [Composition of LiNi0.5Mn1.5O₄]

[0053] Li₂CO₃ and 3 (Mn0.75nickel0.25)O₄ were used for composition of LiNi0.5Mn1.5O₄ as a starting material. Grinding of Li₂CO₃ and (Mn0.75nickel0.25) classification of 3O₄ were performed for the purpose of obtaining the positive active material which has reactant improvement and the purpose particle diameter as a preceding paragraph story of mixture of these starting materials. [with balance, such as homogeneous reservation of a reaction, ease of slurry production, and safety,] since the particle diameter of 5-20 micrometers is desirable when using LiNi0.5Mn1.5O₄ as positive active material (Mn0.75nickel0.25) The particle diameter of 3O₄ was also the same 5-20 micrometers as the purpose particle diameter of LiNi0.5Mn1.5O₄. D₅₀ particle diameter at this time was 12 micrometers.

[0054] On the other hand, since the particle diameter of 5 micrometers or less was desirable for reservation of a homogeneous reaction, Li₂CO₃ ground so that D₅₀ particle diameter might be set to 1.4 micrometers.

[0055] Thus, Li₂CO₃ and (Mn0.72nickel0.25) 3O₄ which were arranged with predetermined particle diameter It mixed so that it might be set to [Li]/[Mn] =1.0/1.5.

[0056] These mixed complications were calcinated at 750 degrees C under the atmosphere of an oxygen flow. Subsequently, the air classification machine removed the minute particle with a particle diameter [in the particles of obtained LiNi0.5Mn1.5O₄] of 1 micrometer or less. At this time, the specific surface area of obtained LiNi0.5Mn1.5O₄ was 0.9m²/g. Moreover, they were the fine-particles characteristics of a true density saying tap density in 2.39g/cc, calling 13 micrometers 4.42g [// cc] and D₅₀ particle diameter, and saying a lattice constant being 8.175A.

[0057] [Composition of LiCoMnO₄]

[0058] Composition of LiCoMnO₄ is having used Li₂CO₃ and 3 (Mn0.5Co0.5)O₄ as a starting material. Except for having mixed by the mixing ratio of [Li]/[Mn] =1/1, and the burning temperature having been 800 degrees C, the same procedure as LiNi0.5Mn1.5O₄ performed. The specific surface areas of LiCoMnO₄ obtained were the fine-particles characteristics which 1.1m²/g and tap density say in 2.45g/cc, a true density says in 4.47g/cc, and a lattice constant calls 8.042A.

[0059] [Composition of LiNi0.5Mn1.3Ti0.2O₄]

[0060] Li₂CO₃, NiO, MnO₂, and TiO₂ were used for composition of LiNi0.5Mn1.3Ti0.2O₄ as a starting

material. NiO, MnO₂, and 2DTiO50 particle diameter shall be 0.5 micrometer, 8 micrometers, and 0.7 micrometer, respectively. It mixed by the mixing ratio of [Li] / [nickel] / [Mn] / [Ti] = 1/0.5/1.3/0.2, And the burning temperature was compounded in the same procedure as LiNi0.5Mn1.5O₄ except for having considered it as 720 degrees C. The specific surface areas of LiNi0.5Mn1.3Ti0.2O₄ obtained were the fine-particles characteristics which 1.3m²/g and tap density say in 2.18g/cc, a true density says in 4.45g/cc, and a lattice constant calls 8.199A.

[0061] [Composition of LiNi0.5Mn1.45Si0.05O₄]

[0062] Li₂CO₃, NiO, MnO₂, and SiO were used for composition of LiNi0.5Mn1.45Si0.05O₄ as a starting material. NiO, MnO₂, and 2DTiO50 particle diameter shall be 0.5 micrometer, 8 micrometers, and 0.1 micrometer, respectively. It mixed by the mixing ratio of [Li] / [nickel] / [Mn] / [Si]=1/0.5/1.45/0.05, And the burning temperature was compounded in the same procedure as LiNi0.5Mn1.5O₄ except for having considered it as 780 degrees C. The specific surface areas of LiNi0.5Mn1.45Si0.05O₄ obtained were the fine-particles characteristics which 1.5m²/g and tap density say in 2.03g/cc, a true density says in 4.25g/cc, and a lattice constant calls 8.172A.

[0063] [The example 1 of comparative evaluation]

[0064] 18650 cylinder batteries (18mm in diameter and 65mm in length) using LiNi0.5Mn1.5O₄ prepared as mentioned above as positive active material were produced. First, dry blending of LiNi0.5Mn1.5O₄ and the electro-conductivity applying agent was carried out, in the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) in which PVDF which is a binder was dissolved, it was made to distribute uniformly and slurry was produced. As an electro-conductivity applying agent, graphite with a mean particle diameter of 5 micrometers was used. It was considered as the positive electrode sheet by evaporating NMP after applying the slurry on a 25-micrometer-thick aluminum metallic foil. the solid content ratio in a plus terminal -- LiNi0.5Mn1.5O₄:electro-conductivity applying agent: -- it was considered as the mixing ratio of PVDF=80:10:10 (weight %).

[0065] On the other hand, it mixes so that it may become the ratio of graphite:PVDF=90:10 (weight %), NMP was distributed, and the negative electrode sheet was applied on 20-micrometer-thick copper foil, and was produced.

[0066] The electrode sheet of the plus terminal produced as mentioned above and the negative electrode was wound up through the 25-micrometer-thick polyethylene porosity film separator, and it was considered as the cylinder battery.

[0067] The electrolytic solution made LiPF₆ of 1M the supporting electrolyte, and used the mixed solution (50:50-/volume %) of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) as the solvent.

[0068] [The example 2 of comparative evaluation]

[0069] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having set positive active material to LiCoMnO₄.

[0070] [Work example 1a]

[0071] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O₄:TiN:PVDF=80:10:10 (weight %). TiN used the 1st class article made from the Wako Pure Chem industry.

[0072] [Work example 1b]

[0073] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having

made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:TiC:PVDF=80:10:10 (weight %). TiC used the 1st class article made from the Wako Pure Chem industry.

[0074] [Work example 1c]

[0075] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:TiSi2:PVDF=80:10:10 (weight %). TiSi2 used the Wako Pure Chem 1st class article (2-5 micrometers).

[0076] [Work example 2]

[0077] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:ZrN:PVDF=80:10:10 (weight %). ZrN used the 1st class article made from the Wako Pure Chem industry.

[0078] [Work example 3]

[0079] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:MoO3:PVDF=80:10:10 (weight %). MoO3 used the 1st class article made from the Wako Pure Chem industry.

[0080] [Work example 4]

[0081] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:TiO:PVDF=80:10:10 (weight %). TiO used the product made from pure chemistry.

[0082] [Work example 5]

[0083] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:Ti2O3:PVDF=80:10:10 (weight %). Ti2O3 used the product (99.9%) made from AldriCh.

[0084] [Work example 6]

[0085] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:NbO:PVDF=80:10:10 (weight %). NbO used the product (99.9%) made from AldriCh.

[0086] [Work example 7a]

[0087] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:RuO2:PVDF=80:10:10 (weight %). RuO2 used the product made from the Kanto chemistry (> 99.9%).

[0088] [Work example 7b]

[0089] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.5O4:RuO2:TIN:PVDF=80:10:5:5 (weight %). RuO2 used the product made from the Kanto chemistry (> 99.9%).

[0090] [Work example 8a]

[0091] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO4:TIN:PVDF=80:10:10

(weight %).

[0092] [Work example 8b]

[0093] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:TiC:PVDF=80:10:10 (weight %). TiC used the 1st class article made from the Wako Pure Chem industry.

[0094] [Work example 8c]

[0095] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:TiSi₂:PVDF=80:10:10 (weight %). TiSi₂ used the Wako Pure Chem 1st class article (2-5 micrometers).

[0096] [Work example 9]

[0097] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:ZrN:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0098] [Work example 10]

[0099] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:MoO₃:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0100] [Work example 11]

[0101] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:TiO:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0102] [Work example 12]

[0103] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:Ti₂O₃:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0104] [Work example 13]

[0105] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:NbO:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0106] [Work example 14a]

[0107] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:RuO₂:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0108] [Work example 14b]

[0109] 18650 cylinder batteries were produced like the example 2 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiCoMnO₄:RuO₂:TiN:PVDF=80:10:5:5 (weight %). RuO₂ used the product made from the Kanto chemistry (> 99.9%).

[0110] The capacity conservation characteristic was evaluated using 18650 cylinder batteries produced in the examples 1 and 2 of the <example 1 of evaluation test> comparative evaluation, and the work examples 1-14.

[0111] Each cylinder battery performed charge and electric discharge 1 time respectively in room temperature first. Both the charging current and discharge current at this time are 200mA, and made service capacity in this case initial capacity. In addition, although the cutoff potential by the side of electric discharge is 3.0V in all the batteries The example 1 of comparative evaluation and work examples 1-7 to which the cutoff potential by the side of charge used LiNi0.5Mn1.5O4 for positive active material set to 5.0V 4.9V, the example 2 of comparative evaluation which used LiCoMnO4 for positive active material on the other hand, and work examples 8-14. Then, each battery was charged at 200mA to predetermined voltage (as for the example 1 of comparative evaluation, and work examples 1-7, 4.9V, the example 2 of comparative evaluation, and work examples 8-14 are 5.0V), and it was neglected for two weeks in the 50-degree C thermostatic oven after constant potential charge of 3 more hours. After neglect, at room temperature, again, electric discharge operation was performed at 200mA, and capacity at that time was made into maintenance capacity. Moreover, after measuring maintenance capacity, similarly charge / electric discharge operation was repeated once again by 200mAh, and service capacity at that time was made into recovery capacity.

[0112] The capacity maintenance rate ($=100 \times [\text{maintenance capacity}] / [\text{initial capacity}]$) and capacity rate of recovery ($=100 \times [\text{recovery capacity}] / [\text{initial capacity}]$) after 50 degrees C of each cylinder battery and two-week neglect are shown in Table 1.

[0113] It turned out to the example 1 of comparative evaluation that both the capacity maintenance rate and the capacity rate of recovery have improved in work examples 1-7. Similarly it was checked to the example 2 of comparative evaluation that the capacity maintenance rate and the capacity rate of recovery are improving in the work examples 8-14. Namely, it is not concerned with which [of LiNi0.5Mn1.5O4 or LiCoMnO4] is positive active material. The capacity conservation characteristic in 50 degrees C is sharply improvable by replacing the graphite in a plus terminal with oxides, such as the nitride of TiN or ZrN or MoO₃, TiO, Ti₂O₃, NbO, and RuO₂. In addition, also when the same examination was done using TaN and HfN, the improvement effect equivalent to TiN and ZrN was acquired.

[0114] <The example 2 of an evaluation test [0115]> Then, the cycle evaluation test was done using 18650 cylinder batteries similarly produced in the examples 1 and 2 of comparative evaluation, and the work examples 1-14.

[0116] A cycle evaluation test is predetermined voltage ([the example 1 of comparative evaluation, and work examples 1-7] 4.9v) at 500mA. In the example 2 of comparative evaluation, and the work examples 8-14, it charged to 5.0V, constant potential charge of 2 hours was performed after that, and it carried out by repeating operation of making it discharge to 3.0V at 500mA. In addition, the examination was done at the temperature of 20 degrees C and 50 degrees C.

[0117] It is each battery to Table 2. [300 Service capacity of eye a cycle] / [service capacity of eye five cycles] (%) is shown.

[0118] Even when positive active material is which of LiNi0.5Mn1.5O4 and LiCoMnO4, it turns out that the capacity maintenance characteristics accompanying a cycle improve. The margin of improvement at 50 degrees C is more remarkable than 20 degrees C in particular.

[0119] [The example 3 of comparative evaluation]

[0120] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having set positive active material to LiNi0.5Mn1.3Ti0.2O4.

[0121] [The example 4 of comparative evaluation]

[0122] 18650 cylinder batteries were produced like the example 3 of comparative evaluation except having used EC:DEC=50:50 (volume %) in which LiPF6 of 0.5M and Li(C2F5SO2)2N of 0.5M were dissolved as an electrolytic solution.

[0123] [Work example 15]

[0124] 18650 cylinder batteries were produced like the example 4 of comparative evaluation except having made the solid content ratio in a plus terminal into the mixing ratio of LiNi0.5Mn1.3Ti0.2O4:TaN:PVDF=80:10:10 (weight %).

[0125] <The example 3 of an evaluation test [0126]> The capacity conservation characteristic of 18650 cylinder batteries produced in the examples 1, 3, and 4 of comparative evaluation and the work example 15 was evaluated. The conditions of the evaluation test presupposed that it is the same as the example 1 of an evaluation test, and the cutoff potential by the side of charge set cutoff potential by the side of 4.9V and electric discharge to 3.0V.

[0127] The capacity rate of recovery of each battery is shown in Table 3. When an electro-conductivity applying agent compares by the same graphite, as for a capacity conservation characteristic, LiNi0.5Mn1.3Ti0.2O4 which performed Ti substitution are better for the Mn site of LiNi0.5Mn1.5O4. It turned out that a capacity conservation characteristic improves by using TiN as an electro-conductivity applying agent also to 5 Class V positive active material which performed the Ti substitution. Moreover, not only the case of LiPF6 but the supporting electrolyte and the thing [TiN addition] were also shown.

[0128] [The example 5 of comparative evaluation]

[0129] 18650 cylinder batteries were produced like the example 1 of comparative evaluation except having set positive active material to LiNi0.5Mn1.45Si0.05O4.

[0130] [Work example 16]

[0131] the solid content ratio in a plus terminal -- LiNi0.5Mn1.45Si0.05O4:graphite: -- 18650 cylinder batteries were produced like the example 5 of comparative evaluation except having considered it as the mixing ratio of Ti2O3:PVDF=80:5:5:10 (weight %).

[0132] [Work example 17]

[0133] the solid content ratio in a plus terminal -- LiNi0.5Mn1.45Si0.05O4:graphite: -- 18650 cylinder batteries were produced like the example 5 of comparative evaluation except having considered it as the mixing ratio of Ti2O3:PVDF=80:3:7:10 (weight %).

[0134] <The example 4 of an evaluation test [0135]> The cycle evaluation test was done using 18650 cylinder batteries produced in the example 5 of comparative evaluation, and the work examples 16 and 17. Evaluation conditions presupposed that it is the same as the example 2 of an evaluation test, and the cutoff potential by the side of ** set cutoff potential by the side of 4.9V and electric discharge to 3.0V.

[0136] The result of the cycle evaluation test in 50 degrees C is shown in drawing 1. Even if it did not transpose all the graphite in a plus terminal to Ti2O3 and used 5 Class V positive active material of that the effect of a cycle improvement is acquired, and Si substitution, it turned out that 2OTi3 addition is effective.

<BR [0137]>

[Table 1]

表1 評価試験例1

	正極活物質	導電性付与剤	容量維持率(%)	容量回復率(%)
比較評価例1	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	グラファイト	49	64
実施例1a	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	TiN	92	94
実施例1b	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	TiC	85	88
実施例1c	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	TiSi ₂	83	85
実施例2	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	ZrN	91	92
実施例3	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	MoO ₃	85	87
実施例4	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	TiO	88	91
実施例5	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	Ti ₂ O ₃	80	86
実施例6	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	NbO	82	88
実施例7a	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	RuO ₂	83	84
実施例7b	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	RuO ₂ /TiN	82	84
比較評価例2	LiCoMnO ₄	グラファイト	44	61
実施例8a	LiCoMnO ₄	TiN	85	82
実施例8b	LiCoMnO ₄	TiC	75	83
実施例8c	LiCoMnO ₄	TiSi ₂	74	83
実施例9	LiCoMnO ₄	ZrN	83	91
実施例10	LiCoMnO ₄	MoO ₃	78	84
実施例11	LiCoMnO ₄	TiO	77	86
実施例12	LiCoMnO ₄	Ti ₂ O ₃	77	84
実施例13	LiCoMnO ₄	NbO	82	88
実施例14a	LiCoMnO ₄	RuO ₂	83	91
実施例14b	LiCoMnO ₄	RuO ₂ /TiN	84	91

[0138]

[Table 2]

表2 評価試験例2

	正極活物質	導電性付与剤	C300/C5(%) @20°C	C300/C5(%) @50°C
比較評価例1	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	グラファイト	76	51
実施例1a	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	TiN	86	77
実施例2	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	ZrN	84	74
実施例3	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	MoO ₃	84	70
実施例4	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	TiO	86	79
実施例5	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	Ti ₂ O ₃	82	73
実施例6	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	NbO	80	71
実施例7a	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	RuO ₂	85	75
比較評価例2	LiCoMnO ₄	グラファイト	74	39
実施例8a	LiCoMnO ₄	TiN	82	74
実施例9	LiCoMnO ₄	ZrN	80	71
実施例10	LiCoMnO ₄	MoO ₃	81	72
実施例11	LiCoMnO ₄	TiO	80	71
実施例12	LiCoMnO ₄	Ti ₂ O ₃	80	73
実施例13	LiCoMnO ₄	NbO	79	71
実施例14a	LiCoMnO ₄	RuO ₂	82	73

[0139]

[Table 3]

表3 評価試験例3

	正極活物質	導電性付与剤	支持塩	容量回復率(%)
比較評価例1	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} O ₄	グラファイト	LiPF ₆	64
比較評価例3	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} Ti _{0.2} O ₄	グラファイト	LiPF ₆	72
比較評価例4	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} Ti _{0.2} O ₄	グラファイト	LiPF ₆ +Li(C ₂ F ₅ SO ₃) ₂ N	74
実施例15	LiNi _{0.8} Mn _{1.2} Ti _{0.2} O ₄	TiN	LiPF ₆ +Li(C ₂ F ₅ SO ₃) ₂ N	96

[0140]

[Effect of the Invention] Since it can control or reduce that the anion which the supporting electrolyte dissociated and produced is incorporated into a positive electrode also in the state of the high potential beyond 4.5V by a metal Li counter electrode according to this invention, the capacity conservation characteristic and cycle characteristic in high temperature are improved greatly.

[Translation done.]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

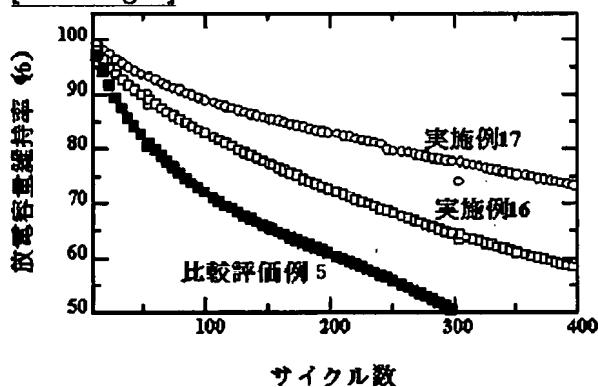
Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:57:40 JST 11/08/2007

Dictionary: Last updated 10/12/2007 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142101

(P2003-142101A)

(43) 公開日 平成15年5月16日(2003.5.16)

(51) IntCl.7

H 01 M 4/62
4/02
4/58
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/62
4/02
4/58
10/40

テ-マコ-ト(参考)

Z 5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L. (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願2001-335652(P2001-335652)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(22) 出願日

平成13年10月31日(2001.10.31)

(72) 発明者 沼田 達治

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72) 発明者 野口 健宏

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電池特性、特に高温における容量保
存特性ならびに充放電サイクル特性に優れた二次電池、
とりわけエネルギー密度の高い高電圧の二次電池を提供
することを目的とする。

【解決手段】 正極にし**i**含有酸化物を用いた二次電池
において、正極電極中にTiN、ZrNなどの窒化物あ
るいは、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbO、Ru
O₂などの酸化物を導電剤として用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極活物質と、導電剤とを含む二次電池用正極において、前記導電剤が、Ti、Zr、Mo、NbまたはRuを含有する化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項2】 請求項1に記載の二次電池用正極において、前記導電剤は、TiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項3】 請求項1または2に記載の二次電池用正極において、前記導電剤は、TiまたはTi含有化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載の二次電池用正極において、前記導電剤は、TiN、TiOおよびTi₂O₃からなる群から選択される一または二以上の化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項5】 請求項1乃至4いずれかに記載の二次電池用正極において、前記化合物は、酸化物であることを特徴とする二次電池用正極。

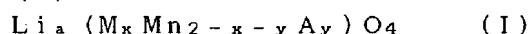
【請求項6】 請求項1乃至4いずれかに記載の二次電池用正極において、前記化合物は、窒化物であることを特徴とする二次電池用正極。

【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載の二次電池用正極において、前記正極活物質は、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有することを特徴とする二次電池用正極。

【請求項8】 請求項1乃至7いずれかに記載の二次電池用正極において、前記正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項9】 請求項8に記載の二次電池用正極において、前記リチウム含有複合酸化物は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする二次電池用正極。

【請求項10】 請求項9に記載の二次電池用正極において、前記リチウム含有複合酸化物は、下記一般式(I)



(式中、0 < x、0 ≤ y、x + y < 2、0 < a < 1.2 である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種である。) で表される化合物であることを特徴とする二次電池用正極。

【請求項11】 正極、負極および電解液を備え、前記正極が、請求項1乃至10いずれかに記載の二次電池用正極であることを特徴とする二次電池。

【請求項12】 請求項11に記載の二次電池において、前記電解液がLiPF₆を支持塩として含有することを特徴とする二次電池。

【請求項13】 請求項11または12に記載の二次電

池において、リチウム基準電位に対する平均放電電圧が4.5V以上であることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な三次電池用正極およびそれを用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属やリチウム化合物を負極として用いる非水電解液二次電池において、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いると、4Vを越える起電力が得られことから精力的に研究が行われている。このコバルト酸リチウムは電位平坦性、容量、放電電位、サイクル特性などトータルな性能で良好な特性を示すため、今日のリチウムイオン二次電池の正極活物質として広く用いられている。しかしながら、コバルトは可採埋蔵量が少なく高価な材料である。またコバルト酸リチウムは層状岩塩構造(α-NaFeO₂構造)を有しているため、充電時のリチウム離脱により、電気陰性度の大きな酸素層が隣接することになる。そのため、実使用時にはリチウムの引き抜き量を制限する必要があり、過充電状態などリチウムの引き抜き量が多すぎる場合、酸素層間の静電反発力のため構造変化を起こし発熱するため、電池の安全性に重大な問題を有しており、代替材料が求められている。

【0003】コバルト酸リチウム以外の4V級非水電解液二次電池の正極活物質としてはニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウムなどが考えられている。しかしながら、ニッケル酸リチウムはコバルト酸リチウム以上の容量を有しているものの、結晶構造はコバルト酸リチウムと同じ層状岩塩構造で、充電時のNi⁴⁺の不安定性に起因し、コバルト酸リチウムよりも酸素脱離温度が低く安全性確保が課題となる。

【0004】一方、スピネル型マンガン酸リチウムは、安価なマンガンを原料としていること、安定なスピネル型結晶であり、過充電時にのみ使用される余分なリチウムをほとんど含んでいないためコバルト酸リチウムと比較し高い安全性を示すことから、非常に期待される材料であり一部実用化されている。しかしながらスピネル型マンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムと較べると低い容量に留まっており、小型・軽量で高容量、という高エネルギー密度が要求される携帯機器向け電源では、その利点を活かせていない。

【0005】つまり、価格および安全面で課題を抱えつつも、高エネルギー密度を優先させる高付加価値の用途向けでは、コバルト酸リチウムの採用が一般的である。

【0006】ところが、近年、携帯機器の高性能化に伴い、駆動電源である電池に対する特性向上の要求、特にエネルギー密度の増大要求が大きくなってきた。換言すると、より高容量の正極活物質・負極活物質または、よ

り高電位の正極活物質が求められるようになってきている。ここで、脚光を浴び始めた材料として、金属リチウム対極で4.5V以上に明確なプラトーを有する5V級正極がある。

【0007】このような5V級の正極活物質にはスピネル型マンガン酸リチウムのマンガンのサイトを占有するNi、Co、Fe、Cu、Crなどの酸化還元を利用するものがある。例えば、特開平9-147867号公報には $L_{1-x+y}M_xMn_{2-y-z}O_4$ ($M=Ni, Cr$) が4.5V以上に容量を有することが開示されている。また特開2000-067860号公報には、FeならびにCo系の5V級正極材料が開示されている。また、同様の高電位正極材料に関しては、特開2000-223158号公報において窒化物負極の組み合わせが、特開2000-156229号公報においてTi酸化物負極との組み合わせが、それぞれ開示されている。さらには、特開7-192768号公報において逆スピネル構造の高電位正極材料が開示されている他、最近ではオリビン型の高電位材料の報告もなされている。

【0008】特にLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄をベースとする5V級正極材料は、金属Li対極で4.7V附近に大きなプラトーを示し、充放電容量も120mAh/g以上が期待出来るため、電池のエネルギー密度増大という観点から有望な材料である。また、高電位という特質に着目して、従来のカーボン材料を主体とした負極よりも高電位の負極材料を用いても、電池電圧が確保可能となるため、負極材料の選定が大幅にフレキシブルになるとともに、直列数が多い組電池として使用する場合、電池個数を減らすことが可能となるため、軽量化・省スペース化・低コスト化にも大きく貢献できると期待される。

【0009】このような高電位正極材料は、Mnサイトの約1/4~1/2という高い割合で他の遷移金属を置換するため、均一な固溶を実現するのは容易ではないが、ゾルゲル法を利用した均一混合 (J.ElectroChem. Soc., Vol.143, p.1607, (1996))、共沈法による前駆体合成 (特開2001-185145号公報)、遷移金属の硝酸塩を用いる液相合成法 (特開2001-185148号公報)などが試みられており、高品質な高電位正極活物質の合成も検討が進んでいる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように均一な固溶に留意して合成した高電位材料を正極に用いて電池を試作・評価しても、初期の充放電容量については比較的設計通りの値が得られる反面、40~60°Cの高温におけるサイクル特性ならびに容量保存特性、自己放電特性は満足できるものではなかった。

【0011】本発明者は、従来の5V級二次電池において高温サイクル特性等が充分な水準に至っていないかった理由について種々の検討を行ったところ、電解液中の支

持塩が解離して生じたアニオンが、正極電極中の導電性付与剤であるカーボン材料中にドープされ、このことが特性向上の阻害要因となっていることが明らかになつた。

【0012】正極活物質として金属Li対極電位で4.5V以上にプラトーを有するLi含有酸化物を正極として用いた場合、電池の充電時には、正極の電位が金属Li対極で4.5V以上となる。このような高電位状態になると、正極電極中に存在する導電性付与剤であるカーボン材料中に、電解液中の支持塩が解離して生じたアニオンがドープされることがある。このような現象が生じると、保存後の保持容量が減少してしまう。さらに充放電を繰り返した場合、支持塩から生じたアニオンの導電性付与剤中へのドープ・脱ドープを繰り返す操作となり、正極電極中のカーボン材料が体積変化を繰り返すことになるため、集電体金属からの活物質の剥離を引き起こし、結果としてサイクル寿命が短くなってしまう。特に支持塩としてLiPF₆を用い40°C~60°Cの高温環境下で電池を保存もしくは充放電サイクルさせた場合、上述の現象は顕著となる。すなわち、高温における容量保存特性およびサイクル寿命に著しい劣化を引き起こす。

【0013】こうした現象は従来の4V級のLiイオン二次電池では確認されておらず、かかる現象を抑制することは、5V級Liイオン二次電池において特有の技術的課題である。

【0014】上記技術的課題を解決する方法として、たとえばカーボン材料の代わりにAl粉末を導電性付与剤として用いる技術を適用することが考えられる。支持塩が解離して生じたアニオンのカーボン材料へのドープは、正極電極中に存在する導電性付与剤であるカーボン材料の層間への挿入という形で行われるため、Al粉末のように層状構造を持たない材料を導電性付与剤として用いることは、一つの解決手段と考えられる。実際、金属Li対極で4.5V以上にプラトーを有するLi含有酸化物を正極として用いた非水電解液二次電池において、適当な粒径を有するAl粉末を導電性付与剤として用いることで、高温環境下での容量保存特性は改善する。また、Al粉末に代え、SUS粉末、Mg金属あるいは繊維状炭素などを適用することも考えられる。SUS金属、Mg金属などは層状構造ではないこと、繊維状炭素は塊状あるいは鱗片状グラファイトと比較しエッジ面の状態が異なることから、Al粉末と同様に支持塩が解離して生じたアニオンのドープを回避出来る可能性が考えられる。

【0015】ところが上記材料を正極電極中の導電性付与剤として実際に利用することは以下の理由により困難である。

【0016】Al粉末では、酸化による急激な発熱・爆発などの危険性があることや、呼気吸引による作業者の

健康障害が危惧され、大量に扱うことが予想される実際の生産時には現実的な選択ではない。SUS粉末では電池が重くなってしまうため、エネルギー密度を重視する用途では優位性が薄れてしまう。また、Mg金属では4.5V以上の電位に耐えられなくなるため、5V級の二次電池では使用することが困難である。さらに、繊維状炭素では、支持塩が解離して生じたアニオンのドープを抑制することが可能な一方、高電位状態での電解液分解を促進する懼れがあるため、形状・添加量・混合状態などに細心の注意を払わなければならない。

【0017】本発明は、上記事情に鑑み、5V級二次電池において、安全性、生産性を良好に維持し、軽量化を図りつつ、高温での容量保存特性およびサイクル特性を改善することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極活物質と、導電剤とを含む二次電池用正極において、前記導電剤が、Ti、Zr、Mo、NbまたはRuを含有する化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極が提供される。

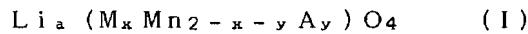
【0019】ここで、上記化合物は、酸化物または窒化物とすることができます。酸窒化物としてもよい。

【0020】上記導電剤は、TiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物を含む構成とすることができます。

【0021】また、上記導電剤は、TiまたはTi含有化合物を含む構成とすることができます。具体的には、TiN、TiOおよびTi₂O₃からなる群から選択される一または二以上の化合物を含む構成とすることができます。

【0022】本発明における正極活物質は、金属リチウム対極電位で4.5V以上にブラーーを有するものとすることができます。たとえば、リチウム含有複合酸化物を含む構成とすることができます。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物等が例示される。ここで、リチウム含有複合酸化物は、下記一般式(I)

【0023】



【0024】(式中、0 < x、0 ≤ y、x+y < 2、0 < a < 1.2である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種である。)

【0025】で表される化合物とすることができます。

【0026】また本発明によれば、正極、負極および電解液を備え、正極が上記二次電池用正極である二次電池が提供される。この二次電池において、電解液はLiPF₆を支持塩として含有する構成とすることができます。

また、この二次電池において、リチウム基準電位に対する平均放電電圧が4.5V以上で構成とすることができます。

【0027】本発明者らは、①金属Li対極で4.5V以上の高電位状態となっても、支持塩が解離して生じたアニオンをドープしない ②金属Li対極で4.5V以上の高電位状態となっても溶解しない ③イオン拡散を阻害しない ④電子伝導を補助する ⑤粉塵爆発などの危険が少ない ⑥電解液分解を促進しない の以上6点に留意し種々の材料を観察検討した結果、特定の化合物が導電性付与剤として好適であることを見いだし本発明に到達した。

【0028】本発明は、上記のように正極に特定の導電剤を用いている。この導電剤は、高電位、高温の状態においても化学的に安定であり、また、支持塩が解離して生じたアニオンが導電剤中にドープされることが有効に抑制される。このため、高温での容量保存特性およびサイクル特性が顕著に向上した二次電池が実現される。また、これらの導電剤は、安全性、取扱い性に優れる上、軽量であるため、電池特性、製造安定性に優れた二次電池が実現される。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる導電剤は、Ti、Zr、Mo、NbまたはRuを含有する化合物を用いることができる。このうち、特に好ましいものとして、以下のものが例示される。

【0030】(i) 酸化物または窒化物(酸窒化物を含む)

【0031】(ii) TiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物

【0032】(iii) TiまたはTi含有化合物(たとえばTiN、TiOおよびTi₂O₃からなる群から選択される一または二以上の化合物)

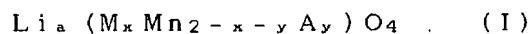
【0033】導電剤として金属を用いた場合、以下の弊害が懸念される。第一に、金属を導電剤とする場合、小粒径の粒子として導入することになるが、この場合、酸化により発熱を起こしやすく、電池性能低下の原因となる。第二に、5V級電池の電極として用いた場合、金属の酸化電位を超え、導電剤が高電圧によって損傷することが懸念される。この点、(i)の酸化物や窒化物は、化学的に安定であり、酸化による発熱や高電圧による損傷が起こりにくい。したがって、5V級電池用の電極材料として好適に用いることができる。また、(ii)に示したTiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物や、(iii)に示したTiまたはTi含有化合物は、高温における化学的安定性が特に優れており、5V級電池用の電極材料として好適に用いることができる。

【0034】上記導電剤は正極電極中に均一に分散配置されていることが好ましいが、正極活物質の粒子表面に付着させ、被覆する形態とすることもできる。添加剤の形状は、塊状・球状・板状など特に限定するものではなく、粒径も正極活物質の粒径・正極膜厚・正極の電極密度・バインダー種などにより適宜選択する範囲で構わないが、均一分散の観点から10μm以下の粒径が好ましい。

【0035】本発明は、従来の4V級二次電池や3V級の二次電池においても適用可能であるが、5V級二次電池に適用した場合、より効果的である。本発明は、高電位状態における諸特性を顕著に改善するものだからである。こうした観点から、本発明に用いられる正極活物質は、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するものとすることが好ましい。たとえば、リチウム含有複合酸化物が好適に用いられる。

【0036】リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、たとえば下記一般式(I)で表される化合物とすることができます。

【0037】



【0038】(式中、 $0 < x, 0 \leq y, x+y < 2, 0 < a < 1.2$ である。 M は、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cr および Cu よりなる群から選ばれる少なくとも一種である。 A は、 Si 、 Ti から選ばれる少なくとも一種である。)

【0039】このような化合物を用いることにより、高い起電力を安定的に実現することができる。ここで、 M は少なくとも Ni を少なくとも含む構成とすれば、サイクル特性等がより向上する。 x は Mn の価数が+3.9価以上になるような範囲とすることが好ましい。また、上記化合物において、 $0 < y$ とすれば、 Mn がより軽量な元素に置換され、重量当たりの放電量が増大して高容量化が図られる。

【0040】上記式(I)で表される正極活物質の合成に用いる出発原料としては、 Li 源として $\text{Li}_2\text{C}\text{O}_3$ 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 などを、 Mn 源として MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnOH 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO})$ などを用いることができる。また、 Ni 源としては、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ などを用いることができる。また Mn および Ni をあらかじめ所定比に調整した Mn-Ni 複合水酸化物、炭酸塩、酸化物を用いることも出来る。 Si または Ti 置換を行う場合は、 Si 源として SiO_2 、その水和物、 SiO 、 Ti 源として TiO_2 、 TiCl_4 などを選択することが出来る。以上の中で、 Li 源として Li_2CO_3 が、 Mn 源としては MnO_2 または Mn_2O_3 が、 Ni 源としては NiO または $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が特に好ましいが、所定比の Mn-Ni 複合

酸化物が入手出来るならば、そのような前駆体を用いる方がより望ましい。

【0041】次に正極活物質の合成方法について説明する。上記の出発原料を適宜選択し、所定の金属組成比となるように秤量・混合する。この際、 NiO 異相の残留を避けるために各試薬の粒径は10μm以下が好ましい。混合はボールミル、ジェットミル、ピンミルなどを用いて行うが、選択試薬の粒径・硬さなどにより適宜、装置を選択すれば良い。得られた混合粉は600°C~950°Cの温度範囲で、空気中または酸素中で焼成する。 Mn および Ni あるいは置換系の場合は Ti や Si の均一固溶の観点から、高温焼成が望ましいが、酸素欠損が生じると4Vフットが発生したり、サイクル特性が劣化するなどの悪影響があるため、焼成温度は700°C~850°Cの範囲が特に好ましい。

【0042】得られた Li 含有酸化物の比表面積は3m²/g以下であることが望ましく、更に1m²/g以下が特に好ましい。このようにすれば、バインダーの必要量を低減でき、充分に高いエネルギー密度の電池を得ることができる。

【0043】正極活物質の粒子形状は塊状・球状・板状その他、特に限定されず、粒径・比表面積も正極活物質の粒径・正極膜厚・正極の電極密度・バインダー種などにより適宜選択する範囲で構わないが、エネルギー密度を高く保つために、集電体金属箔を除去した部分の正極電極密度が2.8g/cc以上となるような粒子形状・粒度分布・平均粒径・比表面積・真密度が望ましい。

【0044】得られた正極活物質は、レート特性・低温放電特性・パルス放電特性・エネルギー密度・軽量化・小型化などの電池として重視する特性に応じて適宜選択したバインダー種と前記添加剤を混合し電極とする。バインダーは通常、用いられている樹脂系接着剤で良く、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が用いることが出来る。集電体金属箔としては Al 箔が好ましい。

【0045】本発明で用いられる負極は、 Li イオンを挿入・脱離可能な Li 金属、 Li 合金、カーボン材料から選ばれるものが望ましいが、正極活物質の電位が高いため、 Li と合金化する金属、金属酸化物あるいはそれらとカーボン材料の複合材料、遷移金属窒化物その他でも何ら構わない。負極材料の選択は、容量・電圧・重量・サイズならびにレート特性・低温放電特性・パルス放電特性などの電池の使用目的に応じて適宜行うことができる。

【0046】負極活物質は、レート特性・低温放電特性・パルス放電特性・エネルギー密度・軽量化・小型化などの電池として重視する特性に応じて適宜選択したバインダー種と混合し電極とする。バインダーは通常、用いられているポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を用いることが出

来る他、ゴム系バインダーを用いることも出来る。集電体金属箔としてはCu箔が好ましい。

【0047】セパレータは特に限定されないが、織布、硝子織維、多孔性合成樹脂膜等を用いることが出来る。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン系の多孔膜が薄膜でかつ大面積化、膜強度や膜抵抗の面で適当である。

【0048】非水電解液の溶媒としては、通常、よく用いられるもので良く、例えばカーボネート類、塩素化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることが出来る。好ましくは高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(GBL)等から少なくとも1種類、低粘度溶媒としてジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、エスチル類等から少なくとも1種類選択し、その混合液を用いる。EC+DEC、PC+DMC、PC+EMC、PC+EC+DECなどが好ましいが、溶媒の純度が低い場合や含有水分量が多い場合は、電位窓が高電位側に広い溶媒種の混合比率を高めると良い。さらに水分消費や耐酸化性向上等の目的で微量の添加剤を加えても良い。

【0049】支持塩としては、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiASF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)N、LiC₄F₉SO₃、Li(CF₃SO₂)₃C、Li(C₂F₅SO₂)₂Nなどから少なくとも1種類を用いるが、LiPF₆を含む系が、高電位電池の観点および本発明の効果を最も發揮しうるという意味で好ましい。支持塩の濃度は0.8M~1.5Mが好ましく、さらに0.9M~1.2Mがより好ましい。

【0050】本発明に係る二次電池の構成としては、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など種々の形状を採用することができる。外装材料その他の構成部材は特に限定されるものではなく、電池形状に応じて選定すればよい。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す実施例において用いられる正極活物質は、いずれも金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有し、評価した二次電池は、リチウム基準電位に対する平均放電電圧が4.5V以上となるものである。

【0052】[LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の合成]

【0053】LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の合成には、出発原料として、Li₂CO₃と(Mn_{0.75}Ni_{0.25})₃O₄を用いた。これらの出発原料の混合の前段階として、反応性の向上と目的粒径を有する正極活物質を得ることを目的に、Li₂CO₃の粉碎および(Mn_{0.75}Ni_{0.25})₃O₄の分級を行った。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を正極活物質として用い

る場合、反応の均一性確保、スラリー作製の容易さ、安全性等の兼ね合いにより、5~20μmの粒径が好ましいので、(Mn_{0.75}Ni_{0.25})₃O₄の粒径もLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の目的粒径と同じ5~20μmとした。このときのD₅₀粒径は12μmであった。

【0054】一方、Li₂CO₃は均一反応の確保のためには5μm以下の粒径が望ましいので、D₅₀粒径が1.4μmとなるように粉碎を行った。

【0055】このように所定の粒径に揃えたLi₂CO₃および(Mn_{0.72}Ni_{0.25})₃O₄を、[Li]/[Mn]=1.0/1.5となるように混合した。

【0056】この混合粉を酸素フローの雰囲気下、750°Cで焼成した。次いで、得られたLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の粒子中の粒径1μm以下の微小粒子を空気分級器により除去した。この時、得られたLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄の比表面積は0.9m²/gであった。また、タップ密度は2.39g/cc、真密度は4.42g/cc、D₅₀粒径は13μm、格子定数は8.175オングストロームという粉体特性であった。

【0057】[LiCoMnO₄の合成]

【0058】LiCoMnO₄の合成は、出発原料としてLi₂CO₃と(Mn_{0.5}Co_{0.5})₃O₄を用いたこと、[Li]/[Mn]=1/1の混合比で混合したこと、ならびに焼成温度を800°Cとしたことを除いて、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄と同様の手順で行った。得られたLiCoMnO₄は、比表面積が1.1m²/g、タップ密度が2.45g/cc、真密度が4.47g/cc、格子定数が8.042オングストロームという粉体特性であった。

【0059】[LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O₄の合成]

【0060】LiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O₄の合成には、出発原料としてLi₂CO₃、NiO、MnO₂、TiO₂を用いた。NiO、MnO₂、TiO₂のD₅₀粒径をそれぞれ0.5μm、8μm、0.7μmとし、[Li]/[Ni]/[Mn]/[Ti]=1/0.5/1.3/0.2の混合比で混合したこと、ならびに焼成温度を720°Cとしたことを除いて、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄と同様の手順で合成した。得られたLiNi_{0.5}Mn_{1.3}Ti_{0.2}O₄は、比表面積が1.3m²/g、タップ密度が2.18g/cc、真密度が4.45g/cc、格子定数が8.199オングストロームという粉体特性であった。

【0061】[LiNi_{0.5}Mn_{1.45}Si_{0.05}O₄の合成]

【0062】LiNi_{0.5}Mn_{1.45}Si_{0.05}O₄の合成には、出発原料としてLi₂CO₃、NiO、MnO₂、SiO₂を用いた。NiO、MnO₂、T

11

LiO_2 の D_{50} 粒径をそれぞれ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ とし、 $[\text{Li}] / [\text{Ni}] / [\text{Mn}] / [\text{Si}] = 1 / 0.5 / 1.45 / 0.05$ の混合比で混合したこと、ならびに焼成温度を 780°C としたことを除いて、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と同様の手順で合成した。得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ は、比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度が 2.03 g/cc 、真密度が 4.25 g/cc 、格子定数が 8.172 オングストローム という粉体特性であった。

【0063】[比較評価例1]

【0064】上記のようにして用意した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極活物質として用いた 18650 円筒電池（直径 18 mm 、長さ 65 mm ）を作製した。まず、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および導電性付与剤を乾式混合し、バインダーである PVDF を溶解させた N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に均一に分散させスラリーを作製した。導電性付与剤としては平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイトを用いた。そのスラリーを厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ金属箔上に塗布後、NMP を蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: 導電性付与剤 : PVDF = $80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした。

【0065】一方、負極シートはグラファイト : PVDF = $90 : 10$ (重量%) の比率となるように混合し NMP に分散させ、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布して作製した。

【0066】以上のように作製した正極および負極の電極シートを厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔膜セパレータを介し巻き上げて円筒電池とした。

【0067】電解液は 1 M の LiPF_6 を支持塩とし、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶液（50:50/体積%）を溶媒とした。

【0068】[比較評価例2]

【0069】正極活物質を LiCoMnO_4 とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。

【0070】[実施例1a]

【0071】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{TiN} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiN は和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0072】[実施例1b]

【0073】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{TiC} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiC は和光純薬工業製の1級品を用いた。

12

【0074】[実施例1c]

【0075】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{TiSi}_2 : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiSi₂ は和光純薬製の1級品（2~ $5\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。

【0076】[実施例2]

【0077】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{ZrN} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。ZrN は和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0078】[実施例3]

【0079】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{MoO}_3 : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。MoO₃ は和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0080】[実施例4]

【0081】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{TiO} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiO は純正化学製を用いた。

【0082】[実施例5]

【0083】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。Ti₂O₃ は Aldrich 製（99.9%）を用いた。

【0084】[実施例6]

【0085】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{NbO} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。NbO は Aldrich 製（99.9%）を用いた。

【0086】[実施例7a]

【0087】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{RuO}_2 : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。RuO₂ は関東化学製（>99.9%）を用いた。

【0088】[実施例7b]

【0089】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 : \text{RuO}_2 : \text{TiN} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 5 : 5$ (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。RuO₂ は関東化学製（>99.9%）を用いた。

【0090】[実施例8a]

【0091】正極中の固形分比率を $\text{LiCoMnO}_4 :$

TiN : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0092】[実施例8b]

【0093】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : TiC : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。TiCは和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0094】[実施例8c]

【0095】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : TiSi₂ : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして18650円筒電池を作製した。TiSi₂は和光純薬製の1級品(2~5μm)を用いた。

【0096】[実施例9]

【0097】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : ZrN : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0098】[実施例10]

【0099】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : MoO₃ : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0100】[実施例11]

【0101】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : TiO : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0102】[実施例12]

【0103】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : Ti₂O₃ : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0104】[実施例13]

【0105】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : NbO : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0106】[実施例14a]

【0107】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : RuO₂ : PVDF = 80 : 10 : 10 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0108】[実施例14b]

【0109】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄ : RuO₂ : TiN : PVDF = 80 : 10 : 5 : 5 (重量%) の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。RuO₂は関東化学製

(>99.9%)を用いた。

【0110】<評価試験例1>比較評価例1および2ならびに実施例1~14で作製した18650円筒電池を用いて容量保存特性を評価した。

【0111】まず最初に各円筒電池は室温において充電および放電を1回づつ行った。このときの充電電流および放電電流はともに200mAであり、この際の放電容量を初期容量とした。なお、放電側のカットオフ電位は全ての電池において3.0Vであるが、充電側のカット

10 オフ電位は、正極活物質にLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を用いた比較評価例1ならびに実施例1~7は4.9V、一方、正極活物質にLiCoMnO₄を用いた比較評価例2ならびに実施例8~14は5.0Vとした。その後、各電池を200mAで所定の電圧(比較評価例1ならびに実施例1~7は4.9V、比較評価例2ならびに実施例8~14は5.0V)まで充電し、さらに3時間の定電位充電後、50°Cの恒温槽中で2週間放置した。放置後に室温で再度、200mAで放電操作を行い、その時の容量を維持容量とした。また、維持容量を20 測定後に、同じく200mAhで充電・放電操作をもう1度繰り返し、そのときの放電容量を回復容量とした。

【0112】表1に各円筒電池の50°C、2週間放置後の容量維持率(=100×[維持容量]/[初期容量])と容量回復率(=100×[回復容量]/[初期容量])を示す。

【0113】比較評価例1に対して、実施例1~7において容量維持率、容量回復率がともに改善していることが分かった。同じく比較評価例2に対して、実施例8~14で容量維持率ならびに容量回復率が向上していること30 が確認された。すなわち、正極活物質がLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄あるいはLiCoMnO₄のどちらであるかに関わらず、正極中のグラファイトをTiNやZrNの窒化物、またはMoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbO、RuO₂などの酸化物で置き換えることにより、50°Cでの容量保存特性を大幅に改善することが出来る。なお、TaNおよびHfNを用いて同様の試験を行った場合にも、TiNならびにZrNと同等の改善効果が得られた。

【0114】<評価試験例2>

40 【0115】続いて、同じく比較評価例1および2ならびに実施例1~14で作製した18650円筒電池を用いて、サイクル評価試験を行った。

【0116】サイクル評価試験は500mAで所定の電圧(比較評価例1および実施例1~7では4.9V、比較評価例2および実施例8~14では5.0V)まで充電し、その後、2時間の定電位充電を行い、500mAで3.0Vまで放電させる、という操作を繰り返すことによって行った。なお、試験は20°Cならびに50°Cの温度で行った。

50 【0117】表2に各電池の [300サイクルめの放

電容量] / [5サイクルめの放電容量] (%) を示す。

【0118】正極活物質が $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 のどちらの場合でも、サイクルに伴う容量維持特性は改善されていることが分かる。特に、20°Cよりも50°Cにおける改善幅が顕著である。

【0119】[比較評価例3]

【0120】正極活物質を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ とした以外は比較評価例1と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0121】[比較評価例4]

【0122】電解液として0.5MのLiPF₆と0.5MのLi(C₂F₅SO₂)₂Nを溶解させたEC:DEC=50:50(体積%)を用いたこと以外は比較評価例3と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0123】[実施例15]

【0124】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$: TiN: PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例4と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0125】<評価試験例3>

【0126】比較評価例1、3、4ならびに実施例15で作製した18650円筒電池の容量保存特性を評価した。評価試験の条件は評価試験例1と同じとし、充電側のカットオフ電位は4.9V、放電側のカットオフ電位は3.0Vとした。

【0127】各電池の容量回復率を表3に示す。導電性付与剤が同じグラファイトで比較すると、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のMnサイトにTi置換を行った $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の方が容量保存特性が良く、そのTi置換を行った5V級正極活物質に対しても、TiNを導電性付与剤として用いることで容量保存特性が向上することが分かった。また支持塩*

*も、LiPF₆の場合のみならずTiN添加が有効であることも示された。

【0128】[比較評価例5]

【0129】正極活物質を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ とした以外は比較評価例1と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0130】[実施例16]

【0131】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$: グラファイト: Ti

10 O_3 : PVDF=80:5:5:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例5と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0132】[実施例17]

【0133】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$: グラファイト: Ti

O_3 : PVDF=80:3:7:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例5と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0134】<評価試験例4>

20 【0135】比較評価例5ならびに実施例16および17で作製した18650円筒電池を用いてサイクル評価試験を行った。評価条件は評価試験例2と同じとし、電側のカットオフ電位は4.9V、放電側のカットオフ電位は3.0Vとした。

【0136】図1に50°Cでのサイクル評価試験の結果を示す。正極中のグラファイトを全て Ti_{2}O_3 に置き換えなくともサイクル改善の効果は得られること、Si置換の5V級正極活物質を用いても Ti_{2}O_3 添加は有効であることが分かった。

【0137】

【表1】

表1 評価試験例1

	正極活物質	導電性付与剤	容量維持率(%)	容量回復率(%)
比較評価例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	グラファイト	49	64
実施例a	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiN	92	94
実施例b	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiC	85	88
実施例c	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiSi ₂	83	85
実施例2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	ZrN	91	92
実施例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	MnO ₂	85	87
実施例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiO	88	91
実施例5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Ti ₂ O ₃	80	86
実施例6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	NbO	82	88
実施例7a	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	RuO ₂	93	94
実施例7b	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	RuO ₂ /TiN	92	94
比較評価例2	LiCoMnO_4	グラファイト	44	61
実施例8a	LiCoMnO_4	TiN	85	82
実施例8b	LiCoMnO_4	TiC	75	83
実施例8c	LiCoMnO_4	TiSi ₂	74	83
実施例9b	LiCoMnO_4	ZrN	83	91
実施例10	LiCoMnO_4	MnO ₂	76	84
実施例11	LiCoMnO_4	TiO	77	86
実施例12	LiCoMnO_4	Ti ₂ O ₃	77	84
実施例13	LiCoMnO_4	NbO	82	88
実施例14a	LiCoMnO_4	RuO ₂	83	91
実施例14b	LiCoMnO_4	RuO ₂ /TiN	84	91

17
表2 評価試験例2

18

	正極活性物質	導電性付与剤	C300/C5(%) @20°C	C300/C5(%) @50°C
比較評価例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	グラファイト	76	51
実施例1a	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	TIN	86	77
実施例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	ZrN	84	74
実施例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	MoO ₃	84	70
実施例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	TiO	86	79
実施例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	Ti ₂ O ₃	82	73
実施例6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	NbO	80	71
実施例7a	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	RuO ₂	85	75
比較評価例2	LiCoMnO_4	グラファイト	74	39
実施例3a	LiCoMnO_4	TIN	82	74
実施例9	LiCoMnO_4	ZrN	80	71
実施例10	LiCoMnO_4	MoO ₃	81	72
実施例11	LiCoMnO_4	TiO	80	71
実施例12	LiCoMnO_4	Ti ₂ O ₃	80	73
実施例13	LiCoMnO_4	NbO	79	71
実施例14a	LiCoMnO_4	RuO ₂	82	73

【0139】

* * 【表3】

表3 評価試験例3

	正極活性物質	導電性付与剤	支持塩	容量回復率(%)
比較評価例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	グラファイト	LiPF ₆	64
比較評価例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	グラファイト	LiPF ₆	72
比較評価例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	グラファイト	LiPF ₆ +Li(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N	74
実施例15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	TIN	LiPF ₆ +Li(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N	86

【0140】

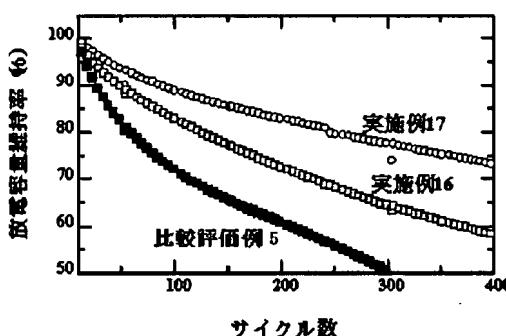
【発明の効果】本発明によれば、金属Li対極で4.5V以上の高電位状態でも、支持塩が解離して生じたアニオンが正極電極中に取り込まれることを抑制あるいは低減できるため、高温での容量保存特性ならびにサイクル※

※特性が大きく改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較評価例の18650円筒電池の50°Cにおけるサイクル特性を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AJ14 AK03 AL01
AL02 AL06 AL11 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 DJ08
DJ16 EJ03 EJ05 HJ02 HJ18
5H050 AA07 AA15 AA19 BA17 CA07
CA09 CB01 CB02 CB07 CB11
CB12 DA10 DA13 EA11 EA12
EA14 HA02 HA18